### (19) 世界知的所有権機関 国際事務局



# 

### (43) 国際公開日 2004年6月10日(10.06.2004)

# **PCT**

## (10) 国際公開番号 WO 2004/049067 A1

(51) 国際特許分類7: G03F 7/004, 7/022, 7/20, 7/40, 1/08

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2003/014507

(22) 国際出願日:

2003年11月14日(14.11.2003)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ: 特願 2002-344146

2002年11月27日(27.11.2002)

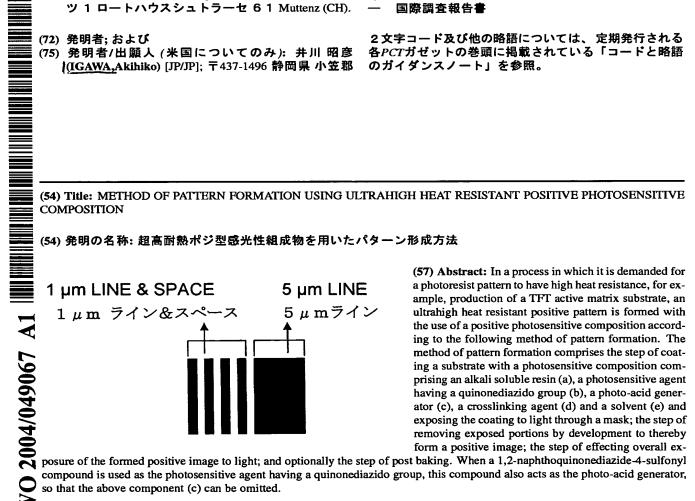
(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): クラリ アントインターナショナル リミテッド (CLARIANT INTERNATIONAL LTD.) [CH/CH]; CH-4132 ムッテン ツ 1 ロートハウスシュトラーセ 6 1 Muttenz (CH).

大東町 千浜3810 クラリアント ジャパン 株式 会社内 Shizuoka (JP). 山本 敦子 (YAMAMOTO, Atsuko) [JP/JP]; 〒437-1496 静岡県 小笠郡大東町 千 浜3810 クラリアント ジャパン 株式会社内 Shizuoka (JP).

- (74) 代理人: 鐘尾宏紀, 外(KANAO,Hiroki et al.); 〒 101-0063 東京都 千代田区 神田淡路町 2 丁目 1 0 番 14号 ばんだいビル2階 むつみ国際特許事務所 千 代田オフィス Tokyo (JP).
- (81) 指定国(国内): CN, KR, SG, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

### 添付公開書類:

国際調査報告書



compound is used as the photosensitive agent having a quinonediazido group, this compound also acts as the photo-acid generator, so that the above component (c) can be omitted.

### (57) 要約:

TFTアクティブマトリクス基板の製造など、フォトレジストパターンに高耐熱性が要求されるプロセスにおいて、本発明のパターン形成方法により、ポジ型感光性組成物を用いて超高耐熱ポジ型パターンが形成される。本発明のパターン形成方法は、(a)アルカリ可溶性樹脂、(b)キノンジアジド基を有する感光剤、(c)光酸発生剤、(d)架橋剤、および(e)溶剤を含有する感光性組成物を基板上に塗布した後、マスクを通して露光を行う工程、該露光部を現像除去してポジ型像を形成する工程、形成されたポジ型像を全面露光する工程、必要に応じポストベークを行う工程からなる。キノンジアジド基を有する感光剤として1、2ーナフトキノンジアジドー4ースルフォニル化合物を用いる場合、この化合物は酸発生剤としても機能するため、上記(c)成分を省略することができる。

### 明 細 書

超高耐熱ポジ型感光性組成物を用いたパターン形成方法

### 5 技術分野

10

15

20

25

本発明は、半導体デバイス、フラットパネルディスプレー(FPD)などの製造の際に用いられるレジストパターンの形成方法、特にレジストの高耐熱性が要求されるTFT(Thin Film Transistor)アクティブマトリクス製造プロセスの方法のひとつである、ハーフトーンマスクを使った4マスクプロセス(フォトマスクの使用数を低減できるプロセス)や反射型TFT用の波型形状残し材などの形成に好適な、超高耐熱レジストパターンの形成方法に関する。

### 背景技術

LSIなどの半導体集積回路や、FPDの表示面の製造、サーマルへッドなどの回路基板の製造等を始めとする幅広い分野において、微細素子の形成あるいは微細加工を行うために、従来からフォトリングラフィー技術が用いられている。フォトリソグラフィー技術においては、レジストパターンを形成するためにポジ型またはネガ型の感光性組成物が用いられている。これら感光性組成物の内、ポジ型感光性組成物としては、アルカリ可溶性樹脂と感光剤としてのキノンジアジドジアジド化合物を含有する組成物が広く用いられている。この組成物は、例えば「ノボラック樹脂/キノンジアジド化合物」として、例えば、下記特許文献1~4など多くの文献に種々の組成のものが記載されている。これらノボラック樹脂とキノンジアジド化合物を含む組成物は、これまでノボラック樹脂および感光剤の両面から研究開発が行われてきた。

### [特許文献1]

特公昭54-23570号公報(1頁)

### [特許文献2]

特公昭56-30850号公報(1頁)

### 5 「特許文献3]

10

15

20

25

特開昭55-73045号公報(1~4頁)

### 「特許文献4]

特開昭61-205933号公報(1頁、3~5頁)

一方、従来TFTアクティブマトリクス基板のアレイ基板製造工程では、合計 5 枚以上のフォトマスクが使用されてきた。しかしながら、高マスク化は製造コストの高コスト化、プロセス時間の長時間化や製造歩留まりの低下の要因となっており、これを解決すべく省マスク化、すなわち4マスクプロセスの検討が行われている。そして、高開口率の液晶表示装置を少ないフォトマスクを使用して製造する方法が、例えば下記特許文献 5 に記載されるように既に提案されている。

### 「特許文献5]

特開2002-98996号公報(2~5頁)

上記のような省マスクプロセスでは、一般にハーフトーン露光により 段差を有するレジストパターンを形成しドライエッチングを行う工程が 必要とされ、このドライエッチングの際のレジスト膜のドライエッチン グ耐性を向上させるために、フォトレジストパターンに加熱処理を行っ ている。ここで要求される耐熱温度は一般に130℃以上であるが、従 来のポジ型フォトレジストでは、この加熱工程でパターンが垂れるなど の問題があり、ドライエッチングの条件をより穏やかな条件に変更して 対応するなどの方法により製造を行うなどのプロセスの改善やポジ型フ ォトレジスト材料の耐熱性の向上が必要とされる。

10

15

20

25

また反射型TFTの場合、波型形状等の残し材を作り、その上にAl等の高反射性の金属をスパッタリングしてカバーすることが必要であるが、水分の吸着や金属イオンのマイグレーションを抑えるために、あるいは反射型TFTパネルの製造工程中でこの波型形状残し物がMIBK(メチルイソブチルケトン)やTHF(テトラヒドロフラン)やNMP(N-メチル-2-ピロリドン)等の有機溶剤にさらされる。このため、これらの溶剤に対する耐性を持たせるために、ポストベークが必要とされる。しかしながら、従来のポジ型フォトレジストに一般に130℃以上のポストベークをかけるとフローしてしまい、必要なもともとの波型形状が崩れてしまうという問題がある。

上記のような状況に鑑み、本発明は、TFTアクティブマトリクス基板の製造など、フォトレジストパターンの高耐熱性が要求されるプロセスにおいて良好な超高耐熱ポジ型パターンを形成することができる、ポジ型感光性組成物を使用したパターン形成方法を提供することを目的とするものである。

また、本発明は、TFTアクティブマトリクス基板の製造など、フォトレジストパターンの高耐熱性が要求されるプロセスにおいて、ハーフトーンマスクを使用して、良好な超高耐熱の段差を有するパターンや、
波型形状のパターンを形成することができる、ポジ型感光性組成物を使用したパターン形成方法を提供することを目的とするものである。

### 発明の開示

発明者らは、鋭意研究、検討を行った結果、特定の組成のポジ型の感 光性組成物を用い、露光、現像後、全面露光を行い、必要に応じ加熱処 理(ポストベーク)することにより、上記目的が達成できることを見い だし、本発明に至ったものである。

10

15

20

25

すなわち、本発明は、[1](a)アルカリ可溶性樹脂、(b)キノンジアジド基を有する感光剤、(c)光酸発生剤、(d)架橋剤、および(e)溶剤を含有する感光性組成物を基材上に塗布する工程、[2]マスクを通して露光を行う工程、[3]該露光部を現像除去してポジ型像を形成する工程、次いで[4]全面露光を行う工程、を有することを特徴とするパターン形成方法に関する。

また、本発明は、上記パターン形成方法において、(b)キノンジアジド基を有する感光剤と(c)光酸発生剤が、同じ露光波長に吸収活性を持ち、前記全面露光を該感光剤と光酸発生剤が共に吸収活性を持つ露光波長により行うことを特徴とするパターン形成方法に関する。

更に、本発明は、[1](a)アルカリ可溶性樹脂、(f)キノンジアジド基を有し、感光剤および光酸発生剤として機能する化合物、(d)架橋剤、および(e)溶剤を含有する感光性組成物を基材上に塗布する工程、[2]マスクを通して露光を行う工程、[3]該露光部を現像除去してポジ型像を形成する工程、次いで[4]全面露光を行う工程、を有することを特徴とするパターン形成方法に関する。

また、本発明は、上記いずれかのパターン形成方法において、前記全面露光工程の後に[5]加熱処理(ポストベーク)を行うことを特徴とするパターン形成方法に関する。

また、本発明は、上記いずれかに記載のパターン形成方法において、 前記アルカリ可溶性樹脂が、ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール系 樹脂およびアクリル系樹脂からなる群から選ばれた少なくとも1種であ ることを特徴とするパターン形成方法に関する。

また、本発明は、上記いずれかに記載のパターン形成方法において、 前記露光工程で用いられるマスクが、半透過膜をつけるかあるいは露光 装置の解像限界以下の大きさのスリットまたはメッシュをいれて、部分 的に光透過部の透過率が10%から90%になるようにしたハーフトーン部が存在するマスクであることを特徴とするパターン形成方法に関する。

## 5 図面の簡単な説明

20

25

第1図は、ハーフトーン部を有するマスクの一例である。

### 発明の具体的説明

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

10 本発明の感光性組成物において用いられるノボラック樹脂は、従来公知の、アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド基を含む感光剤とを含有する感光性組成物において用いられるノボラック樹脂であれば何れのものでもよく、特に限定されるものではない。本発明において好ましく用いることができるノボラック樹脂は、種々のフェノール類の単独あるいはそれらの複数種の混合物をホルマリンなどのアルデヒド類で重縮合することによって得られる。

該ノボラック樹脂を構成するフェノール類としては、例えばフェノール、pークレゾール、mークレゾール、oークレゾール、2,3ージメチルフェノール、2,5ージメチルフェノール、2,6ージメチルフェノール、3,4ージメチルフェノール、3,5ージメチルフェノール、2,3,4ートリメチルフェノール、2,3,5ートリメチルフェノール、3,4,5ートリメチルフェノール、2,4,5ートリメチルフェノール、メチレンビスフェノール、メチレンビスpークレゾール、レゾルシン、カテコール、2ーメチルレゾルシン、4ーメチルレゾルシン、oークロロフェノール、mークロロフェノール、pークロロフェノール、2,3ージクロロフェノール、mーメト

10

15

20

25

キシフェノール、p-メトキシフェノール、p-プトキシフェノール、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、2, 3-ジエチルフェノール、2, 5-ジエチルフェノール、p-イソプロピルフェノール、 $\alpha-$ ナフトール、 $\beta-$ ナフトールなどが挙げられる。これらは単独でまたは複数の混合物として用いることができる。

また、アルデヒド類としては、ホルマリンの他、パラホルムアルデヒデド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロロアセトアルデヒドなどが挙げられ、これらは単独でまたは複数の混合物として用いることができる。

本発明の感光性組成物において用いられるノボラック樹脂の重量平均分子量は、ポリスチレン換算で5,000~100,000が好ましく、より好ましくは、ポリスチレン換算で5,000~50,000である。また、アルカリ可溶性樹脂は、ノボラック樹脂の他、ビニルフェノール系樹脂、又はアクリル系樹脂であっても構わない。アルカリ可溶性アクリル系樹脂としては、例えば、アクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステルとアクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸との共重合体を挙げることができる。

一方、本発明の感光性組成物において用いられる、キノンジアジド基を有する感光剤は、キノンジアジド基を有する感光剤であれば何れのものでも良いが、ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドやベンゾキノンジアジドスルホン酸クロリドのようなキノンジアジドスルホン酸ハライドと、この酸ハライドと縮合反応可能な官能基を有する低分子化合物または高分子化合物とを反応させることによって得られるものが好ましい。ここで酸ハライドと縮合可能な官能基としては水酸基、アミノ基等が挙げられ、特に水酸基が好適である。水酸基を有する低分子化合物としては、例えばハイドロキノン、レゾルシン、2、4ージヒドロキシベ

10

15

20

25

ンゾフェノン、2,3,4ートリヒドロキシベンゾフェノン、2,4,6ートリヒドロキシベンゾフェノン、2,4,4'ートリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'ーテトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'ーテトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',3,4,6'ーペンタヒドロキシベンゾフェノン等が挙げられ、水酸基を有する高分子化合物としては、ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール等が挙げられる。また、キノンジアジドスルホン酸ハライドと水酸基を有する化合物の反応物は、単一エステル化物でもエステル化率の異なる二種以上の混合物であっても良い。これらキノンジアジド基を有する感光剤は、本発明においては、感光性組成物中の樹脂成分100重量部に対し、通常1~30重量部の量で用いられる。

本発明の感光性組成物において用いられる光酸発生剤(放射線の照射により酸を発生する化合物)としては、放射線の照射により酸を発生する化合物であればどのようなものでもよい。このような化合物としては、従来、化学増幅型レジストにおいて光酸発生剤として用いられているものが好ましいものとして挙げられる。このような光酸発生剤としては、オニウム塩では、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等が、ハロゲン含有化合物では、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等(ハロメチルトリアジン誘導体等)が、ジアゾケトン化合物では、1,3ージケトー2ージアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物等が、スルホン化合物では、βーケトスルホン、βースルホニルスルホン等が、スルホン酸化合物では、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホナート等が挙げられる。これらは単独で、または2種以上混合して使用することができる。

10

15

20

. 25

本発明の感光性組成物で用いられる光酸発生剤として特に好ましいものは、2-[2-(5-メチルフラン-2-イル) エテニル] -4,6 -ビス-(トリクロロメチル) -s-トリアジンに代表されるトリアジン系あるいは5-メチルスルホニルオキシイミノ-5H-チオフェンー2-イリデン-2-メチルフェニルアセトニトリルに代表されるシアノ系の酸発生剤である。光酸発生剤の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常0.05~9重量部、好ましくは、0.5~3.0重量部である。

さらにキノンジアジド基を含有する化合物として、1,2ーナフトキ ノンジアジドー4ースルフォニル化合物を使用すると、この化合物は感 光剤としても光酸発生剤としても働くことができ、したがって上記 (b)と(c)を一つの物質で代用することが可能である。

本発明で用いられる架橋剤としては、放射線照射部で発生した酸の作用を受けてアルカリ可溶性樹脂を架橋させ、硬化させるものであればよく、特に限定されるものではないが、メラミン系、ベンゾグアナミン系、尿素系の架橋剤、多官能性エポキシド基含有化合物など種々の架橋剤が挙げられる。メラミン系、ベンゾグアナミン系、尿素系などの架橋剤のうち低分子架橋剤としては、例えば、ヘキサメチロールメラミン、ペンタメチロールメラミン、テトラメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ペンタメトキシメチルメラミンおよびテトラメトキシメチルメラミンのようなメチロール化メラミンまたはそのアルキルエーテル体、テトラメチロールベンゾグアナミン、テトラメトキシメチルベンゾグアナミンおよびトリメトキシメチルベンゾグアナミンのようなメチロール化ベンゾグアナミンまたはそのアルキルエーテル体、N、Nージメチロール保索またはそのジアルキルエーテル体、3、5ービス(ヒドロキシメチル)ペルヒドロー1、3、5ーオキサジアジンー4ーオン

10

15

20

25

(ジメチロールウロン) またはそのアルキルエーテル体、テトラメチロ ールグリオキザールジウレインまたはそのテトラメチルエーテル体、2, 6-ビス (ヒドロキシメチル) 4-メチルフェノールまたはそのアルキ ルエーテル体、4-tert-プチル-2,6-ビス(ヒドロキシメチ ル)フェノールまたはそのアルキルエーテル体、5-エチル-1,3-ビス (ヒドロキシメチル) ペルヒドロー1, 3, 5ートリアジンー2ー オン (N-エチルジメチロールトリアゾン) またはそのアルキルエーテ ル体などが好ましいものとして挙げられる。また、メラミン系、ベンゾ グアナミン系、尿素系の架橋剤のうち高分子架橋剤としては、アルコキ シアルキル化メラミン樹脂やアルコキシアルキル化尿素樹脂などのアル コキシアルキル化アミノ樹脂、例えばメトキシメチル化メラミン樹脂、 エトキシメチル化メラミン樹脂、プロポキシメチル化メラミン樹脂、ブ トキシメチル化メラミン樹脂、メトキシメチル化尿素樹脂、エトキシメ チル化尿素樹脂、プロポキシメチル化尿素樹脂、ブトキシメチル化尿素 樹脂などが好ましいものとして挙げられる。また、多官能性エポキシド 基含有化合物とは、1分子中にベンゼン環または複素環を1個以上含み、 かつエポキシ基を2個以上含んでいる化合物である。

本発明で用いられる溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセ

10

15

20

25

テート類、乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸エステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、2ーヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類、N, Nージメチルアセトアミド、Nーメチルピロリドン (NMP) 等のアミド類、γーブチロラクトン等のラクトン類等をあげることができる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

本発明において用いられる感光性組成物には、必要に応じ接着助剤および界面活性剤等を配合することができる。接着助剤の例としては、アルキルイミダゾリン、酪酸、アルキル酸、ポリヒドロキシスチレン、ポリビニルメチルエーテル、tーブチルノボラック、エポキシシラン、エポキシポリマー、シラン等が、界面活性剤の例としては、非イオン系界面活性剤、例えばポリグリコール類とその誘導体、すなわちポリプロピレングリコール、またはポリオキシエチレンラウリルエーテル、フッ素含有界面活性剤、例えばフロラード(商品名、住友3M社製)、メガファック(商品名、大日本インキ&ケミカル社製)、スルフロン(商品名、旭ガラス社製)、または有機シロキサン界面活性剤、例えばKP341(商品名、信越ケミカル社製)がある。

なお、特開平6-35183号公報には、カラーフィルターを製造する方法において、酸により硬化しうる樹脂、キノンジアジド化合物、架橋剤、光酸発生剤、染料、溶剤からなるカラーフィルター形成用組成物を用いることが記載されている。この方法は、解像度、耐熱性等の優れたカラーフィルターを得ることを目的とするものであるが、本発明のように半導体やTFTの製造などにおいて要求されるような高解像性、超高耐熱性を得ることができるものではなく、また本発明の如く段差形状、波型形状など、目的に応じた種々の形状、プロファイルを有するパターンを形成することができるものでもない。その理由は次ぎのようなこと

10

15

20

25

によると推察される。

すなわち、前記カラーフィルター形成用の組成物においては、染料が 膜形成成分の一つとして用いられていることから、パターン露光時に用 いられた光は染料により吸収されてしまい、光が膜の底部にまで達せず、 結果解像度が落ちてしまう。前記カラーフィルター用の組成物では、カ ラーフィルターに要求されるような数百ミクロンという大きさのパター ンを得ることでは支障がないとしても、数十ミクロンから数ミクロン、 あるいはサブミクロンの解像性が必要な、半導体やTFTアレイ製造に 必要なパターン形成には使用できない。また、全面露光の際にも同様に 光が膜の途中で吸収されてしまうため、必要な酸が膜の下部では発生せ ず、十分な架橋を起すことができず、その結果膜の耐熱性を下げてしま う。さらに、染料は昇華性が高いものが多く、膜から染料が抜けた場合 にプロセス中の装置を汚染してしまうばかりでなく、膜自身がポーラス となって耐溶剤性や耐エッチング液性が低下する不具合を起したり、昇 華しない染料であっても染料自身耐熱性が低く、膜の耐熱性も低くなら ざるを得ない。本発明は、染料を任意成分にもしないもので前記カラー フィルター用の組成物と本質的に異なり、半導体あるいはTFT製造な どに要求される高解像性、超高耐熱性のレジストパターンの形成が可能 となるものである。

本発明のパターン形成方法をプロセスに沿って示す。まず、前記感光性組成物をシリコンウエハーやガラス基板等の基材にスピン塗布、スリット塗布等の方法で塗布する。基材には、表面にシリコン酸化膜、アルミニウム、モリブデン、クロムなどの金属膜、ITOなどの金属酸化膜、更には半導体素子、回路パターンなどが必要に応じ設けられたものなどでもよい。また、塗布法は、前記具体的に示したものに限られず、従来感光性組成物を塗布する際に利用されている塗布法のいずれのものであ

10

15

20

っても良い。感光性組成物を基材上に塗布した後、基板を対流式のオーブンやホットプレート等にて、70°Cから110°Cに加熱し(プリベーク)、溶媒成分を飛ばし、前記感光性組成物のフィルムを基材上に形成する。この基材を所望のマスクを介してパターニングのため露光する。この時の露光波長は、従来感光性組成物を露光する際に利用されている、g線(436nm)、h線(405nm)、i線(365nm)、KrF(248nm)、ArF(193nm)などの単波長や、g線とh線の混合波長、プロードバンドと呼ばれるg線、h線、i線が混合したものなど、いずれのものであっても良い。

このパターニング露光の後、アルカリ現像液にて現像することにより、露光部が溶け出し、未露光部だけが残り、ポジパターンが形成される。アルカリ現像液は、水酸化テトラメチルアンモニウム等の第四級アミンの水溶液や、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等の無機水酸化物の水溶液が一般的である。ここで、露光部が現像液に溶け出し、未露光部が基材上に残るのは、成分(b)のキノンジアジド基を有する感光剤が露光によってカルボン酸に変化し、このカルボン酸がアルカリ溶解性であるためである。この時、同時に露光部では成分(c)の酸発生剤からも酸が発生させられるがこの酸自身はパターン露光に影響を与えることはほとんどない。

次に、現像まで終わったパターニング基材を、再度パターニング露光で使用したのと同じ露光波長でマスクを介せずあるいはブランクマスク(すべての光が透過)を使って、全面露光を行う。全面露光が終わった基材を対流式のオーブンやホットプレート等にて、110から160℃に加熱(ポストベーク)することにより膜を焼き固める。ここで、全面露光することにより、最初のパターニング露光時には未露光部であったところが露光されるため、成分(c)の酸発生剤から酸が発生し、この

10

15

20

25

酸が触媒となって、引き続き行うポストベークによって、成分(a)の アルカリ可溶性樹脂と成分(d)の架橋剤が架橋反応を起こし、強固な 膜を形成することができるようになる。

この架橋はポストベークの熱をもらいながら固まっていくため、ベースレジンがフローすることなく、現像後の形状を保ちながら固まっていくことになる。したがって、従来のポジ型感光性組成物と従来のプロセスでは、ポストベークにおいて120℃付近以上の温度がかかると、パターンがだれたり、丸まったりといった問題が起こっていたが、本発明ではそのような現象は起きない。さらに、本発明によれば、ライン・アンド・スペースや、ドットやホール等の通常パターンはもとより、部分的にハーフトーン部を有するマスクを使って、レジストを中途の厚みで残した凹凸形状が含まれるパターニング、さらには波型形状にしたパターンニングに対しても、ポストベーク後の高い耐熱性が実現できる。

マスク中の前記ハーフトーン部は、例えば、アモルファスシリコン膜、窒化ケイ素膜、クロム膜などを適度の厚みにした半透過膜をマスクの所定部につける(設ける)か、露光装置の解像限界以下の大きさのスリットあるいはメッシュパターンを所定部に設けることによって光透過部の透過率が10%~90%になるようにすることにより形成できる。また、波型形状のパターニングを行うには、例えば、マスクとして、露光装置の解像限界以下で解像限界近傍のライン・アンド・スペースパターンをマスクに設ければよい。

上記においては、感光性組成物が感光剤と光酸発生剤を含むものについての例を示したが、前記したように、本発明においては感光剤と光酸発生剤の機能を有する単一の化合物を用いた場合にも、上記と同様のプロセスで耐熱性パターンを形成することができる。また、上記においては、感光剤および光酸発生剤が同じ露光波長に対して吸収活性を有する

15

20

化合物を用いた例を示した。このように感光剤と光酸発生剤が同じ露光 波長に対して吸収活性を有すれば、パターン露光と全面露光とを同じ露 光装置を用いて実施でき、二種の露光装置を準備する必要がないため好 ましいが、本発明のパターン形成方法はこれに限られるものではなく、 威光剤と光酸発生剤が同じ露光波長に対して吸収活性を有さないもので あってもよい。この場合には、パターン露光と、全面露光の露光波長を 感光剤および酸発生剤のそれぞれの感光波長として露光を実施すればよ V10

#### 発明を実施するための最良の態様 10

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明の態 様はこれらの実施例に限定されるものではない。

合成例1 (ノボラック樹脂の合成)

m-クレゾール/p-クレゾールを6/4の比率で混ぜた混合クレゾ ール100重量部に対し、37重量%ホルムアルデヒド56重量部、蓚 酸2重量部の割合で仕込み、反応温度100℃で5時間常法により反応 させた。このノボラック樹脂の分子量はポリスチレン換算で15,20 0であった。

合成例2 (感光剤の合成)

2, 3, 4, -トリヒドロキシベンゾフェノンと1, 2-ナフトキノ ンジアジドー5-スルフォニルクロライドを1/2.0の仕込み比(モ ル比)でジオキサン中に溶解し、トリエチルアミンを触媒として常法に よりエステル化させた。生成されたエステルをHPLC(高速液体クロ マトグラフィー)により測定すると、ジエステル29%、トリエステル 63%であった。 25

合成例3 (感光剤兼酸発生剤の合成)

2, 3, 4ートリヒドロキシベンゾフェノンと1, 2ーナフトキノンジアジドー4ースルフォニルクロライドを1/2.0の仕込み比(モル比)でジオキサン中に溶解し、トリエチルアミンを触媒として常法によりエステル化させた。生成されたエステルをHPLCにより測定すると、ジエステル25%、トリエステル61%であった。

### 実施例1

10

15

20

25

合成例1によるノボラック樹脂100重量部に対し、合成例2による 感光剤を17重量部、さらに酸発生剤として2-[2-(5-メチルフ ランー2ーイル) エテニル] -4, 6-ビスー(トリクロロメチル) s-トリアジンを1重量部と架橋剤としてメトキシメチル化メラミン樹 脂であるサイメル300 (三井サイテック製)を5重量部の比率でプロ ピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解し、スピン塗布 の際にレジスト膜上にできる放射線状のしわ、いわゆるストライエーシ ョン、を防止するためにフッ素系界面活性剤、フロラードF-472 (住友スリーエム社製)を500ppm添加してさらに攪拌した後、0. 2μmのフィルターでろ過し、本発明の感光性組成物を調製した。この 組成物を4インチシリコンウェハー上にスピン塗布し、100℃、90 秒間ホットプレートにてプリベーク後、3μm厚のレジスト膜を得た。 このレジスト膜にg+h線の混合波長を持つニコン製ステッパーFXー 604Fにてマスクを介してパターニング露光を行ったのち、2.3 8%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液にて60秒間パドル現像し た。パターニング露光は、現像後のレジストパターンがマスク設計と同 じく5μmのライン・アンド・スペースが1:1に解像されている露光 エネルギー量を適正感度として露光した。現像後、5 µ mのライン・ア ンド・スペースの断面をSEM(走査電子顕微鏡)で観察した。結果を 表1(現像後)に示す。表1から明らかなように、矩形のパターンが正

常に形成されていた。

この現像まで終わった基板に、パターニング露光で使用したのと同じ露光装置で、プランクマスク(すべての光が透過)を使って全面露光を行い、その後、基板を120  $\mathbb{C}$ 、140  $\mathbb{C}$ 、160  $\mathbb{C}$  の各ホットプレートにて90 か加熱することにより、ポストベークを行った。それぞれの温度でポストベークを行った後のパターンの断面をSEMで観察した。結果を表1に示す。表1に示されるように140  $\mathbb{C}$  のベークでも現像後の矩形が維持され、160  $\mathbb{C}$  においても、わずかに上部が丸みを帯びる程度で、高い耐熱性が維持されているのが確認された。

### 10 比較例 1

5

15

25

### `20 比較例 2

実施例1のパターン形成において、全面露光を行わなかったこと以外は実施例1と同様にして、パターン形成およびパターン形状の観察を行った。結果を表1に示す。表1に示すように、比較例1とほとんど同じく、現像後には問題のない矩形のパターンが形成されたものの、120 $^{\circ}$ のポストベークでは上部が丸くなり、140^{\circ}ではパターン底部がフローして広がりはじめ、160^{\circ}では完全にフローしてライン同士が

つながってしまい、十分な耐熱性を得ることができなかった。 実施例 2

実施例1の感光性組成物の感光剤および酸発生剤を、感光剤兼光酸発生剤となりうる合成例3による合成物に変えること以外は実施例1と同様にして、パターン形成およびパターン形状の観察を行った。結果を表1に示す。表1に示されるように、実施例1の結果と同様に、120  $\mathbb C$ 、140  $\mathbb C$ のベークでも現像後の矩形が維持され、160  $\mathbb C$ においても、わずかに上部が丸みを帯びる程度で、高い耐熱性が維持されているのが確認された。

10

5

# 表 1

	現像後	120℃ポストベ ーク後	140℃ポストベ 一ク後	160℃ポストベ 一ク後
実施例1				$\bigcap$
比較例1				
比較例2		$\bigcap$		
実施例2				$\bigcap$

# 実施例3

露光マスクとして、図1に示す $5\mu$ mのパターンとこれに隣接して1.

10

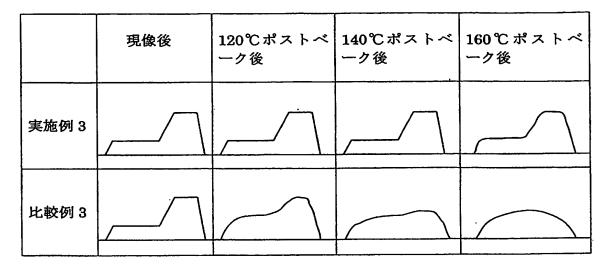
15

 $0 \mu m$ のライン・アンド・スペースパターンのハーフトーン用マスク部を設けたマスクを用いる以外は実施例 1 と同様にして、パターン形成およびパターン形状の観察を行った。ハーフトーン部に設けられた 1 . 0  $\mu$  mのライン・アンド・スペースは、露光に使用された露光装置であるニコン製ステッパーFX-6 0 4 F のメーカー保証解像限界である 3 . 0  $\mu$  m(ライン・アンド・スペースにて)をはるかに下回るものである。結果を表 2 に示されるように、ハーフトーン部は解像されず、結果的に露光量が約半分になったのと同じ効果となり、現像後残膜が約半分の高さの所望のプロファイルを有するパターンが形成された。また、1 2 0  $\mathbb C$  、1 4 0  $\mathbb C$  、1 6 0  $\mathbb C$  のいずれのポストベーク後においても形状の変化はなく、十分、耐熱性をもったハーフトーンパターンプロファイルが維持できることが確認された。

### 比較例3

全面露光を行わなかったこと以外は実施例3と同様にして、パターン 形成及びパターン形状の観察を行った。結果を表2に示す。表2に示す ように、現像後においては実施例3と同じく問題のないハーフトーンパ ターンが形成されたものの、ポストベークをかけると簡単にフローして しまい、ハーフトーン部と完全な未露光部とがつながってしまい、ハーフトーン手法が使えないプロファイルになってしまう。

表 2



### 実施例 4

実施例3で使用したハーフトーンマスクの考え方を使って、マスクデザインを工夫すると波型形状を有する高耐熱性パターンを得ることができる。すなわち使用露光装置であるニコン製ステッパーFX-604Fのメーカー保証解像限界である3.0 $\mu$  m(ライン・アンド・スペースにて)をわずかに下回る2.5 $\mu$  mのライン・アンド・スペース部を設けたマスクを使用した以外は実施例3と同様にして、パターン形成およびパターンの形状の観察を行った。結果を表3に示す。表3に示すように現像後は所望の波型形状が得られ、全面露光後のポストベークにおいては、120 $\mathbb C$ 、160 $\mathbb C$ 0 がずれの温度においても波型形状はくずれていなかった。

### 比較例 4

10

15

全面露光を行わなかった以外は実施例4と同様して、パターン形成およびパターン形状の観察を行った。結果を表3に示す。表3に示すように、実施例4と同じく現像後には問題のない波型形状が形成されたものの、ポストベークをかけると簡単にフローしてしまい、波型形状はまっ

たく維持できていなかった。

表 3

	現像後	120℃ポストベ ーク後	140℃ポストベ 一ク後	160℃ポストベ ーク後
実施例 4	///\	///\		\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\
比較例4	///\			

# 発明の効果

5 本発明によれば、従来の組成とプロセスでは不可能であった超高耐熱 のフォトレジストパターンを形成することが可能となり、通常のリソグ ラフィにおいて超高耐熱レジストを形成できることはもちろん、ハーフ トーンプロセスや波型形状残し材としての特殊用途においても、耐熱性、 ドライエッチ耐性に優れるパターンを形成することができる。

15

25

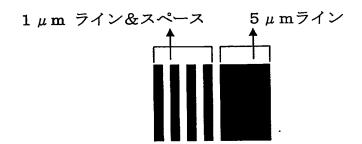
# 請求の範囲

- 1. [1](a)アルカリ可溶性樹脂、(b)キノンジアジド基を有する感光剤、(c)光酸発生剤、(d)架橋剤、および(e)溶剤を含有する感光性組成物を基材上に塗布する工程、[2]マスクを通して露光を行う工程、[3]該露光部を現像除去してポジ型像を形成する工程、次いで[4]全面露光を行う工程、を有することを特徴とするパターン形成方法。
- 2. 請求の範囲第1項に記載のパターン形成方法において、(b) キノンジアジド基を有する感光剤と(c)光酸発生剤が、同じ露光波長に吸収活性を持ち、前記全面露光を該感光剤と光酸発生剤が共に吸収活性を持つ露光波長により行うことを特徴とするパターン形成方法。
  - 3. [1](a)アルカリ可溶性樹脂、(f)キノンジアジド基を有し、感光剤および光酸発生剤として機能する化合物、(d)架橋剤、および(e)溶剤を含有する感光性組成物を基材上に塗布する工程、[2]マスクを通して露光を行う工程、[3]該露光部を現像除去してポジ型像を形成する工程、次いで[4]全面露光を行う工程、を有することを特徴とするパターン形成方法。
- 4. 請求の範囲第1項~第3項のいずれかに記載のパターン形成方法に 20 おいて、前記全面露光工程の後に[5]加熱処理(ポストベーク)を行 うことを特徴とするパターン形成方法。
  - 5. 請求の範囲第1項~第4項のいずれかに記載のパターン形成方法において、前記アルカリ可溶性樹脂が、ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール系樹脂およびアクリル系樹脂からなる群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とするパターン形成方法。
  - 6. 請求の範囲第1項~第5項のいずれかに記載のパターン形成方法に

おいて、前記露光工程で用いられるマスクが、半透過膜をつけるかあるいは露光装置の解像限界以下の大きさのスリットまたはメッシュをいれて、部分的に光透過部の透過率が10%から90%になるようにしたハーフトーン部が存在するマスクであることを特徴とするパターン形成方法。

1/1

第1図



### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP03/14507

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/004, 7/022, 7/20, 7/40, G03F1/08 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/00-7/18, 7/26-7/42 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003 Jitsuyo Shinan Koho Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Category\* Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages JP 6-43637 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 1 - 518 February, 1994 (18.02.94), 6 Y Full text; all drawings (Family: none) JP 7-98503 A (Tosoh Corp.), 3-5 Х 6 Y 11 April, 1995 (11.04.95), 1,2 Full text Α (Family: none) Y JP 2002-98996 A (Sharp Corp.), 6 05 April, 2002 (05.04.02), 1 - 5Α Full text; all drawings (Family: none) Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex. Special categories of cited documents: later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to document defining the general state of the art which is not understand the principle or theory underlying the invention considered to be of particular relevance earlier document but published on or after the international filing document of particular relevance; the claimed invention cannot be "E" considered novel or cannot be considered to involve an inventive date step when the document is taken alone document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is special reason (as specified) document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document published prior to the international filing date but later document member of the same patent family than the priority date claimed Date of mailing of the international search report Date of the actual completion of the international search 24 December, 2003 (24.12.03) 11 December, 2003 (11.12.03) Authorized officer Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Telephone No. Facsimile No.



International application No.
PCT/JP03/14507

C (Continual	tion). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-153854 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 09 June, 1998 (09.06.98), Full text; Fig. 1 (Family: none)	1-6
-		
		·
		·



International application No.
PCT/JP03/14507

		Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)
Thi	s inter	mational search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:
1.		Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2.		Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3.		Claims Nos.:  because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).
		Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)
Th	is Inte	mational Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
	Se	e extra sheet.
1.	·	As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.	×	As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.		As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4.		No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
R	emark	The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  No protest accompanied the payment of additional search fees.



International application No. PCT/JP03/14507

### Continuation of Box No. II of continuation of first sheet(1)

1. Claims 1, 2 and 4-6

These are directed to inventions whose technical features are identical with each other in the method of pattern formation which comprises the step [1] of coating a substrate with a photosensitive composition comprising an alkali soluble resin (a), a photosensitive agent having a quinonediazido group (b), a photo-acid generator (c), a crosslinking agent (d) and a solvent (e), the step [2] of exposing the coating to light through a mask; the step [3] of removing exposed portions by development to thereby form a positive image; and the step [4] of effecting overall exposure of the formed positive image to light.

#### 2. Claim 3

This is directed to a method of pattern formation which comprises the step [1] of coating a substrate with a photosensitive composition comprising an alkali soluble resin (a), a compound having a quinonediazido group which functions as a photosensitive agent and a photo-acid generator (f), a crosslinking agent (d) and a solvent (e), the step [2] of exposing the coating to light through a mask; the step [3] of removing exposed portions by development to thereby form a positive image; and the step [4] of effecting overall exposure of the formed positive image to light.

The method of pattern formation which comprises the step [1] of coating a substrate with a photosensitive composition comprising an alkali soluble resin, a compound having a quinonediazido group, a crosslinking agent and a solvent, the step [2] of exposing the coating to light through a mask; the step [3] of removing exposed portions by development to thereby form a positive image; and the step [4] of effecting overall exposure of the formed positive image to light is described in JP 6-43637 A and JP 7-98503 A and is not contributory over the prior art.

Therefore, it does not appear that there exist special technical features as prescribed in PCT Rule 13.2 between the claim groups of items 1. and 2. above, and hence the requirement of unity of invention is not satisfied.



### 国際出願番号 PCT/JP03/14507

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' G03F7/004, 7/022, 7/20, 7/40,

Int. Cl' G03F1/08

### B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1' G03F7/00-7/18, 7/26-7/42

### 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1922-1996年

日本国公開実用新案公報

1971-2003年

日本国実用新案登録公報日本国登録実用新案公報

1996-2003年1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

#### | C. 関連すると認められる文献

C. Mar Deligion Stropality				
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号		
X Y	JP 6-43637 A (住友化学工業株式会社) 1994.02.18,全文,全図 (ファミリーなし)	1 — 5 6		
X Y A	JP 7-98503 A (東ソー株式会社) 1995.04.11,全文 (ファミリーなし)	3-5 6 1, 2		
Y A	JP 2002-98996 (シャープ株式会社) 2002.04.05,全文,全図(ファミリーなし)	6 1 — 5		

### |X|| C欄の続きにも文献が列挙されている。

□ パテントファミリーに関する別紙を参照。

#### \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す もの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

#### の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 12. 03

国際調査報告の発送日

24.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員) 前田 佳与子



2H | 3209

電話番号 03-3581-1101 内線 3229



国際出願番号 PCT/JP03/14507

C(続き).	関連すると認められる文献	GDVb ) w
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
·A	JP 10-153854 A (東京応化工業株式会社) 1998.06.09,全文,第1図 (ファミリーなし)	1-6
		!
•		
-		
	·	·

国图	祭調	査	報	Ė
----	----	---	---	---

国際出願番号 PCT/JP03/14507

第I櫚	<b>請求の範囲の一部の調査ができないときの意見(第1ページの2の続き)</b>
法第8 成しな	条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作かった。
1.	請求の範囲は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。 つまり、
2.	請求の範囲 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
•	
3.	請求の範囲は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に 従って記載されていない。
第Ⅱ概	発明の単一性が欠如しているときの意見(第1ページの3の続き)
次に	述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。
特	別ページを参照。
1. [	] 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求 の範囲について作成した。
2. 2	追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. [	] 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. [	出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。
追加	調査手数料の異職の申立てに関する注意
-	□ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。 

### 国際調査報告

### 1. 請求の範囲1、2、4-6

[1] (a) アルカリ可溶性樹脂、(b) キノンジアジド基を有する感光剤、(c) 光酸発生剤、(d) 架橋剤、および(e) 溶剤を含有する感光性組成物を基材上に塗布する工程、[2] マスクを通して露光を行う工程、[3] 該露光部を現像除去してポジ型像を形成する工程、次いで[4] 全面露光を行う工程、を有するパターン形成方法である点で技術的特徴を同じくする発明である。

### 2. 請求の範囲 3.

[1] (a) アルカリ可溶性樹脂、(f) キノンジアジド基を有し、感光剤および光酸発生剤として機能する化合物、(d) 架橋剤、および(e) 溶剤を含有する感光性組成物を基材上に塗布する工程、[2] マスクを通して露光を行う工程、[3] 該露光部を現像除去してポジ型像を形成する工程、次いで[4] 全面露光を行う工程、を有するパターン形成方法である。

ここで、 [1] アルカリ可溶性樹脂、キノンジアジド基を有する化合物、架橋剤、および溶剤を含有する感光性組成物を基材上に塗布する工程、 [2] マスクを通して露光を行う工程、 [3] 該露光部を現像除去してポジ型像を形成する工程、次いで [4] 全面露光を行う工程、を有するパターン形成方法は、 JP 6-43637 A、 JP 7-98503 Aに記載されており、従来技術に寄与するものではない。

よって、上記1.及び2.の請求の範囲の群の間にPCT規則13.2に規定する特別の技術的特徴が存在するとは認められず、発明の単一性は満たされていない。